

研究论文

乙基乙酰胺热解反应机理的MO研究

徐森; 傅孝愿

江西上饶师专; 北京师范大学, 北京 100875

摘要:

对于烷基乙酰胺的初始热解反应机理, 通常认为与酯类的热解反应相类似。Maccoll和Nagra通过对该热解反应的动力学研究, 认为两者存在不同。差异之一, 烷基乙酰胺存在两种可能的热解途径【参见本文(129页)前述反应方程(1),(2)】。而在酯类热解反应中(2)的活化能过高, 且四元环过渡态极不稳定。差异之二, 极性溶剂(比如乙酸)对酰胺热解反应的催化作用不明显, 而对酯类等气相热解反应的催化作用是十分显著的。

为此, 我们用MINDO/3分子轨道法对乙基乙酰胺的初始热解反应进行了较全面的研究。用能量梯度法对此反应的反应物、中间体和生成物的平衡几何构型进行了全优化。(如图1所示)用极小能量途径法分别寻找反应(1)和反应(2)的初始过渡态, 继而用Powell法全优化过渡态的几何构型, 计算所得的过渡态TS1、TS2和TS3分别见图2a, 图3a和图4a。为了确证这些过渡态, 进行了振动分析研究, 结果表明这些过渡态的力常数矩阵的诸本征值中均只有一个负值, 且虚振动模式展示了走向各自的反应物和生成物的趋势, (如图2b,图3b和图4b所示)。它们的总能量及反应(1)和反应(2)的活化能列于表1。对整个热解反应(1)作了内禀反应坐标(IRC)理论分析, 反应历程见图5所示。与IRC相应的总偶极矩以及部分关键的键长和原子净电荷变化一并列于表2。

本文研究结果表明, 在乙基乙酰胺的初始反应中主反应即反应(1)与酯类反应相类似, ...

关键词: 气相热解 分子轨道法 乙基乙酰胺

收稿日期 1989-12-31 修回日期 1990-03-26 网络版发布日期 1991-04-15

通讯作者: 傅孝愿 Email:

本刊中的类似文章

扩展功能

本文信息

PDF(5219KB)

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 气相热解

▶ 分子轨道法

▶ 乙基乙酰胺

本文作者相关文章

▶ 徐森

▶ 傅孝愿